

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2000 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

003146043

WPI Acc No: 1981-06585D/198105

**Water proofing water based ink writing and printing - by formation of
water insoluble lake using cationic or anionic material**

Patent Assignee: FUJI PHOTO FILM CO LTD (FUJF)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 55150396	A	19801122	JP 7958790	A	19790514	198105 B
JP 87038155	B	19870817				198736

Priority Applications (No Type Date): JP 7958790 A 19790514

Abstract (Basic): JP 55150396 A

Water-based ink normally contains (A) acid dye or direct dye, or (B) basic dye. Treatment of (A) with a cationic substance e.g. water-soluble metal salt, cationic polymer, etc., or treatment of (B) with anionic substances e.g. phosphomolybdic acid, etc., results in formation of water-insoluble lake improving water-proofness of the written/printed ink.

In an example, as the substrate, 100 g/sq. m paper prepd. from 100 pts. wt. wood pulp and 0.5 pts. wt. polyamide-polyamine epichlorohydrin resin was used. After applying Direct Blue 86, Acid Red 73, Acid Yellow 26 and Direct Black 38, contg. inks to the substrate it was treated with a 2 wt.% $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ soln. in a 1:1 mixt. of water and ethanol. The water-proofed records were removed by immersion in 20 deg.C water for 10 mins.

Title Terms: WATER; PROOF; WATER; BASED; INK; WRITING; PRINT; FORMATION;
WATER; INSOLUBLE; LAKE; CATION; ANION; MATERIAL

Derwent Class: A97; G05; P75

International Patent Class (Additional): B41J-003/00; B41M-005/00;
C09D-011/00

File Segment: CPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A12-D05; A12-W07D; G02-A04A; G05-F

Plasdoc Codes (KS): 0004 0231 1311 1601 1729 2571 2575 2763 2798 2812

Polymer Fragment Codes (PF):

001 011 038 04- 153 185 199 336 532 533 535 537 641 656 657 659 720

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—150396

⑤ Int. Cl.³
B 41 M 5/00
B 41 J 3/00
C 09 D 11/00

識別記号

庁内整理番号
6906—2H
6453—2C
6779—4J

⑬ 公開 昭和55年(1980)11月22日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ インクジェット記録の耐水化法

⑮ 特 願 昭54—58790

⑯ 出 願 昭54(1979)5月14日

⑰ 発 明 者 前川征一

富士宮市中大里200番地富士写
真フィルム株式会社内

⑱ 発 明 者 中村甫憲

富士宮市中大里200番地富士写
真フィルム株式会社内

⑲ 発 明 者 杉山正敏

東京都港区西麻布2丁目26番30
号富士写真フィルム株式会社内

⑳ 発 明 者 小田原英雄

東京都港区西麻布2丁目26番30
号富士写真フィルム株式会社内

㉑ 出 願 人 富士写真フィルム株式会社

南足柄市中沼210番地

㉒ 代 理 人 弁理士 深沢敏男 外 1 名

明 細 書

1. 発明の名称 インクジェット記録の耐水化
法

2. 特許請求の範囲

インクジェット記録シートに水性インクにより
インクジェット記録後、該水性インク中の染料と
レーキを形成する耐水化剤を付与することを特徴
とするインクジェット記録の耐水化法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はインクジェット記録の耐水化法、特に
水性インクにより記録シート上に形成されたイン
クジェット記録の耐水化法に関するものである。

インクジェット記録は騒音がなく、高速記録が
可能であり、記録紙も普通紙が使用できるために、
端末プリンターなどに採用され近年急速に普及し
ている。また多数個のインクノズルを使用すると
により、多色記録を行うことも容易であり、各
種のインクジェット記録方式による多色インクジ
ェット記録が検討されている。

インクジェット記録に使用されるインクジエ

ット記録シートは、上質紙、連続供養用紙、アート
紙、コート紙、サイズ剤を添加せずに低密度に抄
いた紙、特開昭52—53012号、特開昭52
—74340号、特開昭53—49113号に記
載されているようなインク吸収性が比較的良く、
且つインクの広がりの少ないインクジェット記録
用紙、布、表面をインク吸収性にしたプラスチック
フィルム、木板、金属板などである。

これらのインクジェット記録シートに対しては、
一般に水性インクによりインクジェット記録が行
われる。インクジェット記録用の水性インクは、
特開昭49—89534号、特開昭49—976
20号、特開昭50—143602号、特開昭
50—102407号、特開昭51—12931
0号、特開昭51—137506号、特開昭51
—137505号、特開昭51—115106号、
特開昭51—139408号、特開昭52—12
008号、特開昭52—12009号、特開昭
52—12010号、特開昭52—74406号、
特公昭52—14643号、特公昭52—146

44号、特開昭53-77706号、特開昭53-119107号、特開昭53-119108号、特公昭53-20882号などに記載されているように、水溶性染料、媒染剤、染料可溶化剤、防黴剤、水、水混和性有機溶剤などよりなるものである。ここで水溶性染料としては、直接染料、酸性染料、塩基性染料が使用されている。

以上、述べたような従来公知のインクジェット記録シートに従来公知の水溶性インクにより記録されたインクジェット記録は、水がかかると染料による記録がにじんだり、消失してしまい、耐水性が殆んどない。また、高温状態で長期間保存されると、インクジェット記録がにじんでしまうこともある。

インクジェット記録紙に染料染色成分が含まれていて、単色インクジェット記録のように噴射インク量が少ない場合には、耐水性の良い染料を選べば実用的に問題のない耐水性が得られる場合もある。しかし、多色インクジェット記録の場合は、噴射されるインクが多量であり、インクジェット

- 3 -

ボキシル基などのアニオン性基と水不溶性の染料レーキが形成され、インクジェット記録画像が耐水化される。水性インクが塩基性染料を含む場合は、リンタングステンモリブデン酸及びタンニンなどのアニオン性物質を耐水化剤として付与することにより、染料中のアミノ基などのカチオン性基と水不溶性の染料レーキが形成され、インクジェット記録画像が耐水化される。

直接染料、酸性染料を含んだ水性インクの耐水化剤としては、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、酢酸アルミニウム、塩化バリウム、塩化亜鉛、塩化カルシウム、酢酸カルシウム、炭酸ジルコニウムアンモン、酢酸ジルコニウムなどの2価以上の金属の水溶性金属塩、アルミナゾルなどのカチオン性ゾル、ジメチルアニリン酢酸塩、ステアリルジメチルアミン酢酸塩、オレイン酸ジエチルアミノエチルアミド酢酸塩、オクタデシルピリジニウムブロマイド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、セチルジメチルベンジルアンモニウムクロライドなどの低

- 5 -

特開昭55-150396(2)

記録紙に染料染色成分が含まれていても充分な耐水性を得ることはできない。インクジェット記録紙が屋外掲示されるような場合は特に堅牢な耐水性が必要であり、従来のインクジェット記録紙とインクの組合せによる多色インクジェット記録は全く実用に耐えないものであつた。

本発明の目的は、高度の耐水性を有するインクジェット記録画像を得ることである。

本発明者等は、インクジェット記録シートに水性インクによりインクジェット記録後、このインクジェット記録シートに、水性インク中の染料とイオン結合または配位結合によりレーキを形成して水不溶性とする耐水化剤を付与することによつて高度の耐水性が極めて容易に得られることを見出した。

直接染料、酸性染料を含んだ水性インクによりインクジェット記録シートにインクジェット記録を行った場合は、水溶性金属塩及びカチオン性ポリマーなどのカチオン性物質を耐水化剤として付与することにより、染料中のスルホン酸基、カル

- 4 -

分子カチオン性物質、カチオン性ポリマー特にポリエチレンイミン、ポリエチレンイミン-エピクロロヒドリン反応物、ポリエチレンイミン-アクリルアミド付加物、ポリエチレンイミン-アクリロニトリル付加物、アシル化ポリエチレンイミン、ポリアミド-ポリアミン樹脂、ポリアミド-ポリアミン-エピクロロヒドリン樹脂、ポリジメチルアミノエチルメタクリレート酢酸塩、ポリジメチルアミノエチルメタクリレート塩基塩のエピクロロヒドリンによる第4級化物などの架橋または酸の揮発により水不溶性となるカチオン性ポリマーが使用される。

塩基性染料を含んだ水性インクの耐水化剤としては、リンタングステン酸、リンモリブデン酸、リンタングステンモリブデン酸などの水不溶性金属塩、タンニン酸、吐瀉石、脂肪酸、アルキルベンゼンスルホン酸、フェノール化合物のスルホン化物、ナフタリンスルホン酸縮合物などの低分子アニオン性物質、アニオン性ポリマー特にステレン-無水マレイン酸共重合物のアンモニウム塩、

- 6 -

α-オレフィン-無水マレイン酸共重合物のアンモニウム塩、N-メチロールアクリルアミド-アクリル酸共重合物のアンモニウム塩、グリシジルメタクリレート-アクリル酸共重合物のアンモニウム塩などの変換またはアルカリの揮発により水不溶性となるアニオン性ポリマーが使用される。

以上のような耐水化剤は、水、水混和性有機溶剤により溶解してインクジェット記録シートに付与される。耐水化剤の溶解濃度は0.5~10%、更に好ましくは1~5%が適当である。水混和性有機溶剤として、メタノール、エタノール、アセトン、ジメチルホルムアミドなどが適している。耐水化剤溶解液に紫外線吸収剤、螢光染料、防腐剤などを添加しても良い。

耐水化剤のインクジェット記録シートへの付与方法としては、スプレー、ロールコート、グラビアコートなどによる塗布が適している。インクジェット記録に使用されるインクジェットノズルから耐水化剤をスプレーすることも可能である。この場合は、インクジェット記録部のみに耐水化剤

- 7 -

スフィルム、木板、金属板などである。

本発明の利点は、第1に高度の耐水性を有するインクジェット記録が容易に得られること、第2にインクジェット記録の耐光性が向上すること等である。

以下、実施例について述べる。

実施例 1

木材パルプ100部に、ポリアミド-ポリアミン、エポキシヒドリル樹脂0.5部のみを添加して抄紙した密度0.79/cm³、坪量1009/m²の紙をインクジェット記録紙に使用し、ダイレクトブルー86、アシッドレッド73、アシッドイエロー26、ダイレクトブラック38をそれぞれ含む4色の水性インクで多色インクジェット記録を行った。インクジェット記録後直ちにインクジェット記録紙に耐水化剤として、A₁₂O₃・4H₂Oの25部（部数 水/エタノール=50/50）を10ml/m² スプレー塗布を行った。塗布後、熱風乾燥を行った。

このようにして耐水化したインクジェット記録

- 8 -

特開昭55-150396(3)

を選択的に付与することができる。耐水化剤を付与後、必要に応じて、熱風、紫外線などにより乾燥しても良い。

耐水化剤の付与量は部数として59/m²~509/m²で使用されるが、付与量が多いとインクジェット記録画像がにじむことがあるので、付与量はなるべく少ない方が良い。にじみを防止するには、水混和性有機溶剤の量を多くすることが望ましい。

リタングステンモリブデン酸と塩基性染料の組合せのように適当な耐水化剤を使用すれば、耐水性だけでなくインクジェット記録に耐水性を付与することもできる。

本発明に使用されるインクジェット記録シートは、サイズ剤を添加した低密度紙、上質紙、ノート紙、コート紙、特開昭52-53012号、特開昭52-74340号、特開昭53-49113号に記載されているインク吸収性とインクの広がりを調節したインクジェット記録用紙、水溶性高分子塗布紙、染料吸着性を有する紙料を塗布した紙、布、インク吸収層を有するプラスチック

- 9 -

紙は、10分間水浸して（20℃）も染料の溶出は全くなく記録画像耐水化処理を施さないインクジェット記録紙は、染料が殆んど溶出し、記録画像が消失してしまった。

実施例 2

坪量1009/m²のサイズ原紙に、炭酸カルシウム100部及びゼラチン30部よりなる塗布液を固型分で片面109/m²塗布してインクジェット記録紙をつくつた。このインクジェット記録紙にダイレクトブラック38を含む水性インクを噴射して単色インクジェット記録を行った。インクジェット記録時に、画像記録ノズルと別のノズルからアルミナゾール15部（部数 水/エタノール=50/50）を耐水化剤として全面スプレーした。耐水化剤のスプレー量は10ml/m²であつた。実施例1と同じようにインクジェット記録紙を水浸したところ、耐水化処理したインクジェット記録紙は記録画像が消失しなかつたが、耐水化処理を施さないインクジェット記録紙は、記録画像が消失した。

- 10 -

実施例 3

坪量 $100g/m^2$ のサイズ原紙に、セラチン
を固型分で片面 $5g/m^2$ 塗布してインクジェット
記録紙とした。このインクジェット記録紙に、
実施例1と同様にインクジェット記録及び耐水
化処理を行つた。実施例と同じようにインクジェ
ット記録紙を水浸しても記録画像は消失しなかつ
た。

実施例 4

実施例3のインクジェット記録用紙に、ベシ
ックブルー、ベシックバイオレット、ベ
シックイエローをそれぞれ含む3色の水性イン
クで多色インクジェット記録を行つた。インク
ジェット記録後、インクジェット記録紙に耐水化
剤としてリンタンクステンモリブデン酸2重水溶
液を $10ml/m^2$ スプレー塗布した。塗布後、熱
風乾燥を行つた。この耐水化処理したインクジェ
ット記録紙を実施例1と同じ様に水浸しても、記
録画像は消失せず、染料の耐光性も耐水化処理を
しないものにくらべて向上した。

— / —

手続補正書

昭和54年8月23日

特許庁長官 殿



1. 事件の表示 昭和54年 特願 第58790号
2. 発明の名称 インクジェット記録の耐水化法
3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地
名 称(520)富士写真フイルム株式会社
代表者 平 田 九 州 男



4. 代 理 人 〒106
居 所 東京都港区西麻布2丁目26番30号
富士写真フイルム株式会社 内
氏 名 弁理士(6842) 深 沢 敏 男
電 話 (406) 2537



5. 補正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」
の欄
6. 補正の内容
明細書を次の通り補正する。
1) 5頁9行目の「酸性染詰」を「酸性染料」
と補正する。
2) 6頁15行目の「水不溶性」を「水溶性」
と補正する。
3) 8頁11行目の「インクジェット記録に耐
水性」を「インクジェット記録に耐光性」と補正
する。
4) 9頁8〜9行目の「ポリアミドーポリア
ミン、エピクロルヒドリン樹脂」を「ポリアミド
ーポリアミン—エピクロルヒドリン樹脂」と補正
する。